

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 10-319595

(43)Date of publication of application : 04.12.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

C08L101/06

C09D 5/00

C09D201/06

H01L 21/027

(21)Application number : 09-130131

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 20.05.1997

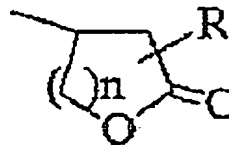
(72)Inventor : NOZAKI KOJI  
YANO EI

## (54) RESIST COMPOSITION AND RESIST PATTERN FORMING METHOD

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to response to exposure light in the deep ultraviolet wavelength region typified by Krypton or Argon fluoride excimer laser beams and the like by incorporating an alkali-insoluble polymer made from a monomer having on the side chain a carboxylic group combined with a protective group having a specified polymer group, and solubilized in a basic solution, when this protective group is released from this side chain.

SOLUTION: The base polymer of this resist composition has the carboxylic group combined with the protective polymer group on the side chain in each monomer unit and it is insoluble in an aqueous basic solution, but when this protective polymer group is released from the side chain, the base polymer is made soluble in an aqueous basic solution. This protective polymer group is represented by the formula in which R is an H atom or a monovalent hydrocarbon group and it is linked to the site except the 3-position; and (n) is 1, 2, 3, or 4. When this resist film comprising this resist composition and a photo-acid-generator is exposed to the deep ultraviolet rays, an acid is produced in the exposed area and the protective polymer group of the carboxylic group is released to enhance sensitivity.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-319595

(43) 公開日 平成10年(1998)12月4日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039 6 0 1
C 0 8 L 101/06		C 0 8 L 101/06
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00 C
201/06		201/06
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R
		審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-130131

(22) 出願日 平成9年(1997)5月20日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号

(72) 発明者 野崎 耕司

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 矢野 映

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 敬四郎

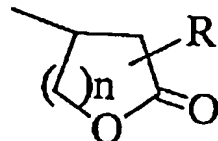
(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 K r FもしくはA r Fエキシマレーザ等に代表される深紫外領域の露光光に対応可能なレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有し、塩基性水溶液に不溶であり、前記カルボキシル基の保護基が側鎖から脱離した場合、塩基性水溶液に可溶となり、前記カルボキシル基の保護基が、

【化1】

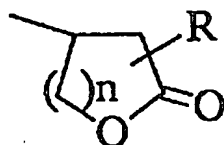


(Rは水素もしくは1価の炭化水素基を表し、nは1～4の整数であり、Rの結合位置はエステル結合している3位の位置を除く位置である)である重合体を含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有し、塩基性水溶液に不溶であり、前記カルボキシル基の保護基が側鎖から脱離した場合、塩基性水溶液に可溶となり、前記カルボキシル基の保護基が、

## 【化1】



... (1)

(Rは水素もしくは1価の炭化水素基を表し、nは1～4の整数であり、Rの結合位置はエステル結合している3位の位置を除く位置である)である重合体を含むレジスト組成物。

【請求項2】 前記保護基のRが、アルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基からなる群より選択された1つの基である請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項3】 前記保護基のRが水素であり、nが1である請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項4】 前記重合体における重合相手のモノマー単位が、アクリレート系モノマー単位、メタアクリレート系モノマー単位、ビニルフェノール系モノマー単位、N-置換マレイミド系モノマー単位、スチレン系モノマー単位からなる群より選択された1つのモノマー単位である請求項1～3のいずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項5】 前記重合体における重合相手のモノマー単位が、多環性脂環式炭化水素部分を含むエステル基を有するモノマー単位である請求項1～3のいずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項6】 前記多環性脂環式炭化水素部分が、アダマンチル基もしくはノルボルニル基を含む請求項5に記載のレジスト組成物。

【請求項7】 さらに、乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートからなる群より選択された少なくとも1つの溶媒を含む請求項1～6のいずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項8】 さらに、酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、及びプロピレングリコールメチルエーテルからなる群より選択された少なくとも1つの溶媒を補助溶媒として含む請求項7に記載のレジスト組成物。

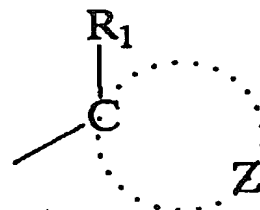
【請求項9】 さらに、光を吸収して分解すると酸を発生する光酸発生剤を含む請求項1～8のいずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項10】 深紫外領域の波長180～300nmの光に対する吸光度が1.6以下である請求項1～9の

いずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項11】 前記重合体における重合相手のモノマー単位が、そのモノマー単位の側鎖に、前記光酸発生剤により発生した酸の作用により脱離可能な他の保護基を含有するカルボキシル基を有し、該他の保護基が、

## 【化2】



... (2)

(R<sub>1</sub>は1～4個の炭素原子を含む直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、または該アルキル基の置換体を表し、ZはR<sub>1</sub>の結合した炭素原子とともに脂環式炭化水素基を構成する原子団を表す)である請求項9または10に記載のレジスト組成物。

【請求項12】 請求項9～11のいずれかのレジスト組成物を被処理基板上に塗布し、レジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜を、前記光酸発生剤の分解を誘起し得る光で選択的に露光する工程と、

露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像する工程とを含むレジストパターンの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レジスト組成物及びレジストパターンの形成方法に関し、特にエキシマレーザ等のような短波長の光による露光に適したレジスト組成物及びレジストパターンの形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路装置の高集積化が進み、配線パターンの最小線幅はサブハーフミクロンの領域に及んでいる。このため、微細加工技術を確認することが急務であり、リソグラフィ分野では、その要求に応えるため、露光光を遠紫外領域さらには深紫外領域まで短波長化する技術の開発が盛んになってきている。露光光の短波長化に伴い、このような短波長における光吸収が少なく、高感度で、かつドライエッチング耐性の高いレジスト材料の開発が急務となっている。

【0003】現在、半導体製造における新しい露光技術として、波長248nmのフッカリプトン(KrF)エキシマレーザを用いたフォトリソグラフィ技術が盛んに研究されている。KrFエキシマレーザに対応できる高感度かつ高解像度を持ったレジスト材料として、化学増幅型と呼ばれる概念を用いたレジスト組成物が提案されている(例えば、J.M.J.Frencheら、Proc.Microcircuit Eng.,260(1982)、H.Itoら、Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology,86(198

3)、H.Ito ら、"Polymers in Electronics", ACS Symposium Series 242, T. Davidson 編、ACS, 11(1984)、米国特許第4, 491, 628号)。

【0004】上記レジスト組成物の基本概念は、レジスト膜中で触媒反応を起こさせて見かけの量子収率を向上させ、高感度化を図ることに基づいている。

【0005】*t*-ブトキシカルボニルポリビニルフェノール (*t*-BOCPVP) に、光によって酸を発生する作用を有する光酸発生剤 (PAG) を加えた化学増幅型レジスト組成物を例にとって説明する。レジストの露光部では、露光後の加熱、いわゆるポストエクスポージャベーキング (PEB) によって *t*-BOC基が脱離し、イソブテンと二酸化炭素になる。また、*t*-BOC基の脱離時に生じるプロトン酸が触媒となって、上記脱保護反応が連鎖的に進行し、露光部の極性が大きく変化する。露光部の極性の大きな変化に対応し得る適切な現像液を選択することにより、容易にレジストパターンを形成することができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】近年、より集積度の高い集積回路装置の実現のために、KrFエキシマレーザよりも波長の短いフッ化アルゴン (ArF) エキシマレーザ (波長193nm) を用いたフォトリソグラフィ技術の研究も盛んになってきている。従来のフェノール系樹脂では、この波長域の吸収が強いため、基材樹脂から見直すことが必要である。

【0007】化学増幅型レジストを構成する重合体のモノマー単位の側鎖に存在する化学増幅関与成分がカルボン酸エステルである場合、そのカルボキシル基に適当な保護基としては、*t*-ブチル基、1, 1-ジメチルベンジル基、テトラヒドロピラン基、3-オキシシクロヘキシル基、イソボルニル基等が知られているにすぎず、さらに有効な保護基を提供することが望まれている。

【0008】本発明の目的は、KrFもしくはArFエキシマレーザ等に代表される深紫外領域の露光光に対応可能なレジスト組成物を提供することである。

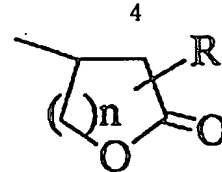
【0009】本発明の他の目的は、KrFもしくはArFエキシマレーザ等に代表される深紫外領域の露光光に対応可能なレジスト組成物を用いたレジストパターンの形成方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の一観点によると、モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有し、塩基性水溶液に不溶であり、前記カルボキシル基の保護基が側鎖から脱離した場合、塩基性水溶液に可溶となり、前記カルボキシル基の保護基が、

【0011】

【化3】



... (3)

(Rは水素もしくは1価の炭化水素基を表し、nは1~4の整数であり、Rの結合位置はエステル結合している3位の位置を除く位置である) である重合体を含むレジスト組成物が提供される。

【0012】本発明の他の観点によると、上記レジスト組成物に光酸発生剤を添加したレジスト材料を被処理基板上に塗布し、レジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を、前記光酸発生剤の分解を誘起し得る光で選択的に露光する工程と、露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像する工程とを含むレジストパターンの形成方法が提供される。

【0013】このレジスト組成物に光酸発生剤を組み合わせたレジスト材料からなるレジスト膜を露光すると、露光部分に酸が発生する。酸の作用によってカルボキシル基の保護基が脱離する。このとき、プロトン酸が再生され、この酸の作用によりさらにカルボキシル基の保護基が脱離する。このように、保護基の脱離に必要な酸が再生されるため、感度が高まる。

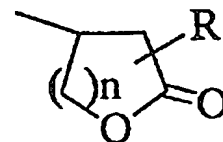
【0014】また、このレジスト材料は、深紫外領域に大きな吸収を有する芳香族環、共役二重結合を有しないため、深紫外領域の光に対して高い透過性を示す。このため、ArFエキシマレーザ等の極短波長の露光光を用いたフォトリソグラフィに適用可能である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の実施の一形態によるレジスト組成物は、モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有し、塩基性水溶液に不溶であり、カルボキシル基の保護基が側鎖から脱離した場合、塩基性水溶液に可溶となる重合体を含む。このカルボキシル基の保護基は、

【0016】

【化4】



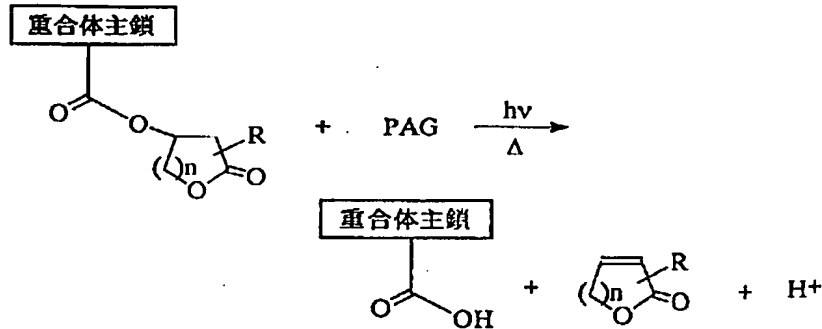
... (4)

【0017】で表される。ここで、Rは水素もしくは1価の炭化水素基であり、nは1~4の整数であり、Rの結合位置はエステル結合している3位の位置を除く位置である。なお、Rは、好ましくはアルキル基、アルコキシル基、またはアルコキシルカルボニル基である。レジスト材料として用いる場合には、光を吸収すると分解し

5

てカルボキシル基の保護基の脱離を惹起する酸を発生させる光酸発生剤を上記の重合体と組み合わせる。以下に、このレジスト組成物における化学増幅のメカニズムを説明する。

【0018】レジスト組成物中の光酸発生剤(PAG)は、レジスト膜の形成後の露光によって酸を発生する。\*



・・・(5)

ここで、R及びnは、一般式(4)の場合と同じである。

【0020】本実施の形態におけるレジスト組成物の基材樹脂である酸感応性重合体は、そのモノマー単位のエステル部分に酸触媒の存在下における加熱により容易に脱離可能な官能基を含んでいる。官能基の脱離によってプロトン酸が再生され、高感度化を達成することができる。また、官能基の脱離後にはカルボン酸が生成するため、レジスト膜の露光部は塩基性溶液に可溶となり、塩基性水溶液で現像することができる。得られるレジストパターンは、露光部が溶解除去されるポジティブパターンである。なお、本実施の形態では、重合体において生じる極性の変化を利用してパターン形成を行っているの

で、膨潤のないパターンが得られる。

【0021】また、本実施の形態のレジスト組成物の基材樹脂として用いられる酸感応性重合体が共重合体の形態をとるようにしてもよい。この場合、第1のモノマー単位のエステル部分に酸触媒の存在下における加熱により容易に脱離可能な官能基を有していることに加えて、第2のモノマー単位においても同様な官能基を有することが好ましい。このような場合には、共重合体の両方の官能基が酸触媒反応によって脱離し得るので、片方のモノマー単位の官能基のみが脱離して溶解性の変化を与えるように構成された共重合体よりも一段と高い感度及び解像性を得ることができる。

【0022】本実施の形態によるレジスト組成物において、その基材樹脂として用いられる酸感応性重合体は、化学増幅作用を有するという条件を満たす限りにおいて、特に限定されるものではない。ただし、ノボラックレジスト並みのドライエッチング耐性を得ることを考慮に入れた場合、アクリレート系重合体、メタアクリレート系重合体、ビニルフェノール系重合体、N-置換マレイミド系重合体、スチレン系重合体等の使用が推奨され

6

\*露光後のレジスト膜を加熱すると、先に生じた酸が触媒的に作用して、膜の露光部において次のような反応が進行する。

【0019】

【化5】

る。特に、アクリレート系及びメタアクリレート系重合体は、露光光として深紫外線を使用する場合に深紫外領域における光の吸収が小さい点において重要である。換言すると、深紫外線を露光光とする場合には、一般的に、深紫外領域における光吸収の大きな芳香族環や、共役二重結合等のモル吸光係数の大きい発色団を含まないような構造を有する重合体を使用することが望ましい。

【0023】ArFエキシマレーザのような極短波長領域の露光光を用いる場合には、ドライエッチング耐性とともに対応露光光の波長(193nm)における透明性が必要となる。このため、吸収の強い芳香族環を含まず、その代わりに、ドライエッチング耐性の高い多環性の脂環式炭化水素部分、例えばアダマンチル基やノルボルニル基を含むエステル基を有する重合体を用いることが好ましい。特に、アクリレート系及びメタアクリレート系重合体の使用が推奨される。

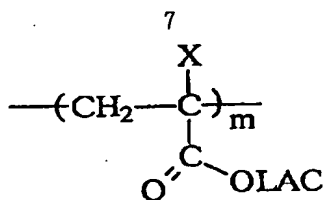
【0024】さらに、(メタ)アクリレート系重合体及びその他の酸感応性重合体の分子量(重量平均分子量 $M_w$ )は、広い範囲で変更可能である。この重合体の好ましい分子量は、2,000~1,000,000であり、より好ましい分子量は3,000~50,000である。

【0025】本発明の実施の形態における好ましい酸感応性重合体は、具体的には、次のような一般式で表される重合体を包含する。なお、一般式中のmは、上述の重量平均分子量を得るのに必要なモノマー単位(繰返し単位)の数であり、LACは、一般式(4)で表されるラクトン部分であり、Xは、特に断りのある場合を除いて、任意の置換基、例えば、水素原子、ハロゲン原子、例えば塩素、臭素等、低級アルキル基、例えばメチル基等、シアノ基、その他の基である。

【0026】(1)(メタ)アクリレート系重合体

【0027】

【化6】

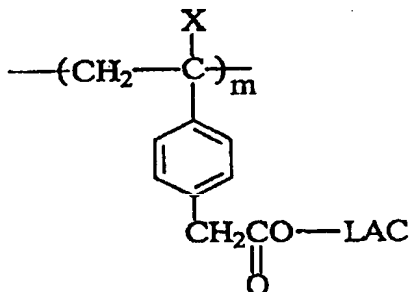


... (6)

【0028】 (2) スチレン系重合体

【0029】

【化7】

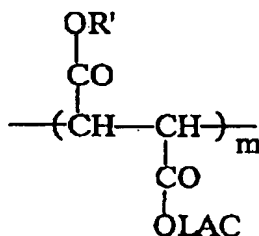


... (7)

【0030】 (3) フマル酸系重合体

【0031】

【化8】



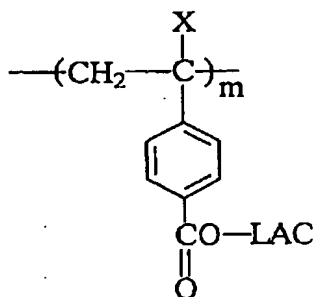
... (8)

【0032】 上式において、R' は、LACを表すかもしくはアルキル基、例えばメチル基、イソプロピル基、トールチル基等、アリール基、例えばフェニル基、ベンジル基等、その他の基を表す。

【0033】 (4) ビニル安息香酸系重合体

【0034】

【化9】



... (9)

【0035】 (5) ノルボルネンカルボン酸系重合体

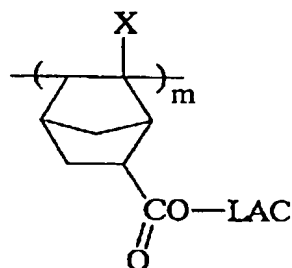
【0036】

(5)

特開平10-319595

8

【化10】

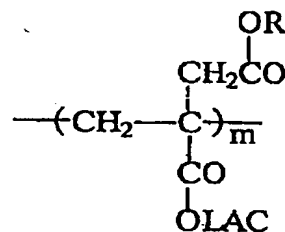


10 ... (10)

【0037】 (6) イタコン酸系重合体

【0038】

【化11】



20

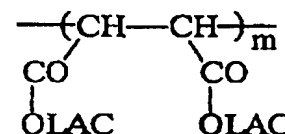
... (11)

上式において、R' は、一般式(8)の場合と同じである。

【0039】 (7) マレイン酸系重合体

【0040】

【化12】



30

... (12)

上式において、R' は、一般式(8)の場合と同じである。

【0041】 なお、これらの重合体は、その他の適当なモノマー単位と組み合わせられて、任意の共重合体(例えば二成分共重合体、三成分共重合体等)を構成していてもよい。

【0042】 次に、(メタ)アクリレート系重合体を主体とする酸感応性重合体を例に、本発明の実施の一形態を説明する。

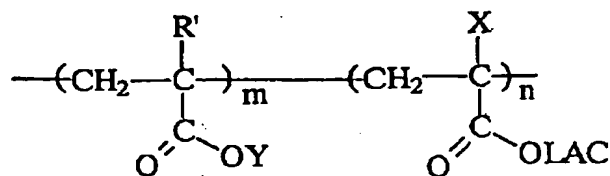
【0043】 (メタ)アクリレート系重合体を主体とする酸感応性重合体の一般式は、

【0044】

【化13】

9

10



... (13)

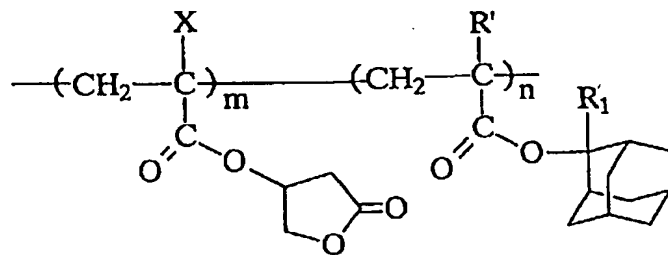
【0045】で表される。なお、(メタ)アクリレート系三成分共重合体もこれに準じて構成することができる。

【0046】上式において、R' は、水素もしくは任意の置換基、例えば、ハロゲン、アルキル基、メチロール基等を表し、Yは、任意の置換基、例えば、アルキル基、または多環性脂環式炭化水素基、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基等を表す。

【0047】m及びnは、各モノマー単位のモル比であり、m+n=1であり、X及びLACは、一般式(6)~(12)の場合と同じである。

【0048】これらの及びその他の(メタ)アクリレート系重合体は、共重合体の形態にあるものも含めて、高分子化学において一般的に用いられている重合法を使用して調製することができる。例えば、(メタ)アクリレート系重合体は、所定のモノマー成分をフリーラジカル開始剤としての2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)の存在下において加熱し、フリーラジカル重合させることによって調製することができる。また、(メタ)アクリレート系重合体以外の酸感応性重合体も、同様に周知の方法によって調製することができる。

【0049】また、本発明者らのさらなる知見によると、本発明のレジスト組成物に含まれる酸感応性重合体が共重合体の形態をとる場合、保護基含有カルボキシル基を有するモノマー単位の重合相手のモノマー単位が一般式(13)に示すように他の保護基含有カルボキシル基を有していることが好ましい。すなわち、酸感応性共重合体は、一般式(4)に示すラクトン部分を保護基として含有する保護基含有カルボキシル基を含む第1のモノマー単位に加えて、他の保護基含有カルボキシル基を



... (16)

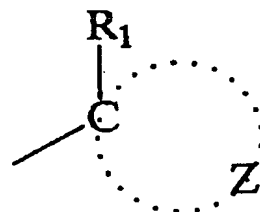
で表される。

【0055】ここで、R'、X、m及びnは、一般式(13)の場合と同じであり、R<sub>1</sub>は一般式(14)の場合と同じである。主鎖の炭素原子に結合した置換基

含む第2のモノマー単位を有していてもよく、かつそのような組み合わせが好ましい。ここで、他の保護基としては、光酸発生剤からの酸の作用により脱離可能であり、一般式

【0050】

【化14】

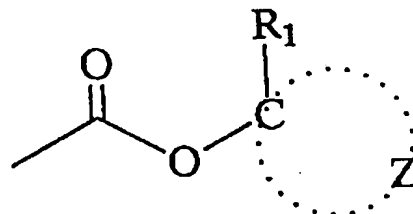


... (14)

【0051】で表されるものが好ましい。ここで、R<sub>1</sub>は、1~4個の炭素原子を含む直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基もしくはこのアルキル基の置換体を表し、Zは、R<sub>1</sub>の結合した炭素原子とともに脂環式炭化水素基を構成する原子団を表す。第2のモノマー単位に含まれる保護基含有カルボキシル基は、いろいろな形態で存在し得るが、好ましくは、一般式

【0052】

【化15】



... (15)

により表される。

【0053】ここで、R<sub>1</sub>及びZは、それぞれ、一般式(14)の場合と同じである。さらに詳しく述べると、第1及び第2のモノマー単位が保護基含有カルボキシル基を有する好ましい酸感応性共重合体は、一般式

【0054】

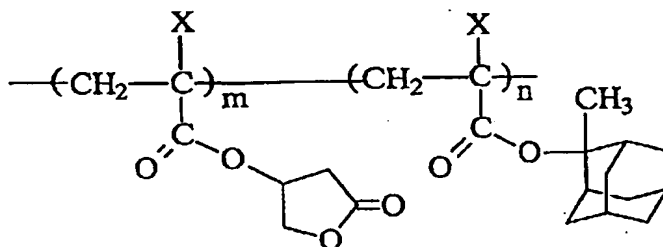
【化16】

R'とXは、同一でもよく異なってもよい。R'とXは、好ましくは、水素原子もしくは低級アルキル基、例えばメチル基である。

【0056】本発明の実施の形態における、より好ましい酸感応性共重合体は、一般式

【0057】

\* \* 【化17】



... (17)

【0058】によって表されるγ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレート/2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート共重合体である。ここで、Xはメチル基あるいは水素であり、2つのXは同一でもよく異なってもよい。m及びnは、一般式(13)の場合と同じである。

【0059】このような共重合体、あるいは他の多環性脂環式エステルを含む共重合体を含むことにより、高いドライエッチング耐性(RIE耐性)を得ることができる。ここで、現在汎用されているノボラック系レジスト並みのRIE耐性を得ようとするならば、共重合体中の第2のモノマー単位である2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートの含有量を50モル%程度にすることが好ましい。また、この共重合体は、極短波長の光に対する吸収の強い共役二重結合や芳香族環を含まない構造であるため、ArFエキシマレーザのような極短波長(193nm)の光に対する透明性が高い。

【0060】一般式(17)で示す共重合体を構成する第1のモノマー単位であるγ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレートの含有率は、一般的に約20~70モル%が好ましい。第1のモノマー単位の含有率が20モル%を下回ると、パターンングが困難になり、70モル%を上回ると、樹脂自体が塩基性水溶液に溶解しやすくなってしまふ。なお、γ-ブチロラクトン-3-イルメタ

※タクリレートの含有率を30~60モル%とすることがより好ましい。

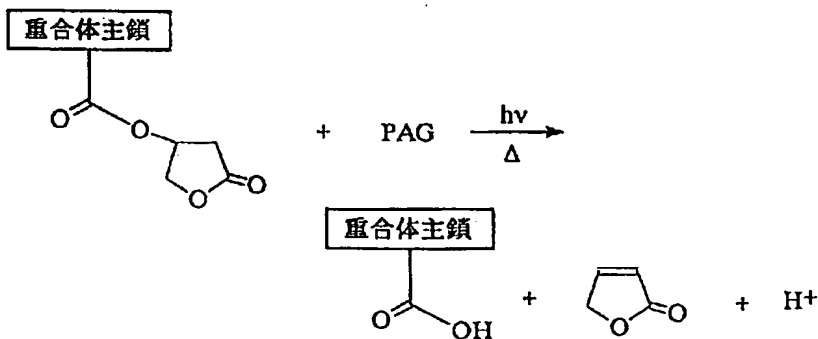
【0061】一般式(16)または(17)に示した共重合体における化学増幅のメカニズムは、基本的には反応式(15)を用いて説明した単独重合体における化学増幅のメカニズムに同じであり、これに第2のモノマー単位における類似の反応が付加される。次に、共重合体における化学増幅のメカニズムについて説明する。

【0062】アクリル酸又はメタクリル酸の重合体は深紫外領域で高い透明性を有することがよく知られている。例えば、一般式(17)によって表されるγ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレート/2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート共重合体の2種類のエステル部は、190~250nmにおいて大きなモル吸光係数を示す発色団を含まない。このため、この共重合体に適量の光酸発生剤を組み合わせることにより、深紫外線を用いた露光にも適用可能な高感度なレジスト材料を得ることができる。

【0063】一般式(17)で示される共重合体に光酸発生剤を組み合わせたレジスト材料を用いると、露光された部分では次のような反応が別々あるいは同時に進行する。

【0064】

【化18】

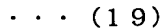


【化19】

... (18)

【0065】

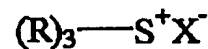
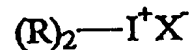




【0068】 (1) オニウム塩類

【0069】

【化20】



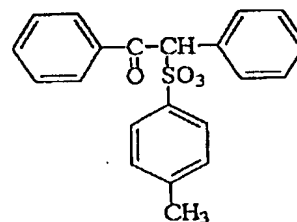
20 . . . (20)

【0070】ここで、Rは芳香族基、もしくは脂環式炭化水素基、またはこれらの置換体を表し、Xは $\text{BF}_4$ 、 $\text{PF}_6$ 、 $\text{AsF}_6$ 、 $\text{SbF}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{ClO}_4$ 等を表す。

【0071】(2) スルホン酸エステル類

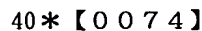
【0072】

【化21】

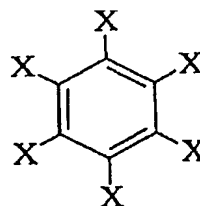


• • • (21)

【0073】 (3) ハロゲン化物類



\* 【化22】



• • • (22) •

ここで、XはC lまたはBr等を表す。

【0075】これらの光酸発生剤は、本実施の形態によ

るレジスト組成物中においていろいろな量で使用する  
ことができる。本発明者らの知見によれば、光酸発生剤の  
使用量は、好ましくは、重合体の全量を基準にして0.

1～50重量%である。この光酸発生剤の量が50重量%を上回ると、過度に光が吸収され、パターンニングを行うことが困難になる。光酸発生剤の使用量は、さらに好ましくは、重合体の全量を基準にして1～15重量%である。また、重合体と光酸発生剤とを組み合わせたレジスト材料を石英基板上に塗布し、厚さ1 $\mu$ mのレジスト膜を形成したとき、露光波長に対する吸光度が1.6以下になるように重合体及び光酸発生剤の構造ならびに光酸発生剤の使用量を選択することが望ましい。特に、極短波長の紫外光を用いる場合は、波長180～300nmの光に対する吸光度が1.6以下になるようにすることが好ましい。

【0076】本実施の形態によるレジスト組成物は、通常、酸感応性重合体及び光酸発生剤を適当な有機溶媒に溶解して、レジスト溶液の形で使用される。レジスト溶液の調製に有用な有機溶媒は、乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチルー3-メトキシプロピオネート、エチルー3-エトキシプロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等が推奨されるが、これらに限定されない。これらの溶媒は、単独で使用してもよいが、必要に応じて2種類以上の溶媒を混合して使用してもよい。これらの溶媒の使用量は、特に限定されないが、スピン塗布等により塗布するのに好適な粘度及び所望のレジスト膜厚を得るのに十分な量とすることが好ましい。

【0077】本実施の形態によるレジスト溶液に、必要に応じて、上記したような溶媒（主溶媒）に補助溶媒を加えてもよい。溶質の溶解度及び塗布均一性が高い場合には、補助溶媒を加える必要はないが、溶解度の低い溶質を用いた場合や所望の塗布均一性を得られない場合に有効である。通常、補助溶媒は、主溶媒に対して1～30重量%添加するのが好ましく、10～20重量%添加するのがより好ましい。有用な補助溶媒は、例えば、酢酸ブチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテル等である。

【0078】上述のようにレジスト組成物を使用して、被処理基板上にレジストパターン、特にポジティブレジストパターンを形成することができる。レジストパターンの形成は、通常、次のようにして行うことができる。

【0079】まず、被処理基板上にレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成する。被処理基板は、半導体装置、その他の装置において通常用いられている基板であり、例えばシリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミック基板等を挙げることができる。また、これらの基板の表面上には、必要に応じて、各種の薄膜、例えばシリコン酸化物層、配線用金属層、層間絶縁膜、磁性膜等が形成されていてもよく、また、各種の配線、回路等が作り込まれていてもよい。さらに、これら基板は、それに対するレジスト膜の密着性を高めるため、常法に従って疎水化処理されていてもよい。適当な疎水化処理剤として

は、例えば、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン（HMDS）等を挙げることができる。

【0080】レジスト溶液を被処理基板上に塗布することにより、レジスト膜を形成することができる。レジスト溶液の塗布は、スピン塗布、ロール塗布、ディップ塗布等の常用の技法があるが、特にスピン塗布が有用である。レジスト膜厚は、約0.1～200 $\mu$ mの範囲が推奨されるが、KrFまたはArFエキシマレーザ露光の場合は、0.1～1.5 $\mu$ mの範囲が推奨される。なお、形成されるレジスト膜の膜厚は、そのレジスト膜の用途に応じて広く変更することができる。

【0081】基板上に塗布したレジスト膜は、露光する前に、約60～180℃の温度で約30～120秒間にわたって加熱処理（プリベーク）することが好ましい。このプリベークは、レジストプロセスで常用の加熱手段を用いて実施することができる。適当な加熱手段として、例えば、ホットプレート、赤外線加熱オーブン、マイクロ波加熱オーブン等を挙げることができる。

【0082】次いで、露光装置を用いてプリベーク後のレジスト膜を選択的に露光する。適当な露光装置は、市販の紫外線（遠紫外線、深紫外線）露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、その他である。露光条件は、その都度、適当に選択することが好ましい。特に、本実施の形態では、露光光として、エキシマレーザ（波長248nmのKrFレーザ及び波長193nmのArFレーザ）を使用することができる。なお、本明細書において、露光光は上述の露光装置で使用される放射線も含む。

【0083】次いで、露光後のレジスト膜を露光後ベーク（PEB）することによって、酸を触媒とした保護基の脱離反応を生じさせる。この露光後ベークは、先のプリベークと同様にして行うことができる。例えば、ベーク温度は約60～180℃、ベーク時間は約30～120秒である。なお、これらのベーク条件は、パターンサイズ、形状等によって適宜調節することが好ましい。

【0084】露光後ベークの後、レジスト膜を塩基性水溶液で現像する。この現像には、スピンドベロッパ、ディップデベロッパ、スプレーデベロッパ等の常用の現像装置を使用することができる。現像液として使用することのできる塩基性水溶液は、例えば水酸化カリウム等に代表される周期律表のI, II族に属する金属の水酸化物の水溶液や、水酸化テトラアルキルアンモニウム等の金属イオンを含有しない有機塩基の水溶液である。より好ましい現像液は、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）の水溶液である。また、現像効果の向上のため、界面活性剤等のような添加物を含有させてもよい。現像によって、レジスト膜の露光領域が溶解除去されて、未露光領域のみがレジストパターンとして基板上に残留する。

【0085】

【実施例】次いで、本発明を酸感応性重合体の合成及びレジスト組成物の調製ならびにレジストパターンの形成に関していくつかの具体的な実施例を挙げて説明する。なお、下記の実施例はほんの一例であって、これによって本発明の範囲が限定されるものではない。

【0086】先ず、 $\gamma$ -ブチロラクトン-3-イルメタクリレート合成方法について説明する。

【0087】十分に乾燥させた200mlの3つ口フラスコに滴下ロート、塩化カルシウム管、窒素導入管を付け、系内を窒素置換する。テフロンコーティングされたスターラーバー、80mlの乾燥塩化メチレン、8.0g (78.4mmol)の3-ヒドロキシ $\gamma$ -ブチロラクトン、9.84g (86.2mmol)の乾燥トリエチルアミン及び10mgのN,N-ジメチルアミノピリジンを追加し、窒素雰囲気下-30℃で攪拌した。予め滴下ロートに入れてあったメタクリル酸クロリド8.2g (78.4mmol)を、反応溶液の温度が-30℃以上にならないように注意して1時間かけて滴下した。

【0088】その後、-30℃で1時間攪拌し、室温で1時間攪拌した。反応溶液を300mlの分液ロートに移し、100mlの水、次いで飽和食塩水で洗浄した。水層に含まれる目的物を塩化メチレンで3回抽出し、有機層に加えた。集めた有機層を無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させ、乾燥後の有機層を濾紙で濾過し、濾液の溶媒を減圧下留去した。得られた褐色のオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製したところ、淡黄色の $\gamma$ -ブチロラクトン-3-イルメタクリレートが得られた。

【0089】収量は、7.34g (55%)であった。得られた生成物のプロトンNMRによる分析結果は次のとおりである。なお、カッコ内のsは一重項、dは二重項である。

【0090】 $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , J in Hertz): 1.95 (3H, s), 2.67 (1H, d, J=19), 2.90 (1H, dd, J=19, 7), 4.19 (1H, d, J=11), 4.55 (1H, dd, J=11, 4.5), 5.50 (1H, dd, J=6.5, 7.5), 5.67 (1H, s), 6.15 (1H, s)。

【0091】次に、 $\gamma$ -ブチロラクトン-3-イルメタクリレートと2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート共重合体の合成方法について説明する。

【0092】100mlのナスフラスコに5.0g (29.4mmol)の $\gamma$ -ブチロラクトン-3-イルメタクリレートと5.55g (24.05mmol)の2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、テフロンコーティングされたスターラーバー、17.8mlのジオキサン、1.31g (8mmol)のAIBNを入れ、窒素雰囲気下70℃で8時間攪拌した。反応溶液をテトラヒドロフラン (THF) で薄め、少量のヒドロキノ

を含んだ1リットルのメタノールに滴下して沈澱させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1mmHg、45℃の条件で16時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記の沈澱～乾燥作業を2度繰り返し、白色の樹脂粉末を得た。プロトンNMRによる分析から、共重合比はラクトン:アダマンチル=46:54と判明した。この共重合体の波長248nmにおける透過率は96%、波長193nmでは64% (膜厚1 $\mu$ m、石英基板上)であった。

【0093】収量は、9.07g (86%)であった。重量平均分子量は29300 (標準ポリスチレン換算)、分散度は2.56であった。赤外線吸光分析 (IR分析) 結果は、次のとおりであった。

IR(KRS-5,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2914, 1793, 1724, 1250, 1147, 1101

【0094】次に、KrFエキシマレーザを用いたレジストパターンの形成方法について説明する。

【0095】上述の方法で合成した $\gamma$ -ブチロラクトン-3-イルメタクリレート/2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート共重合体をプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA) に溶解して15重量%溶液とした。なお、この溶液には補助溶媒として8重量%の $\gamma$ -ブチロラクトンも含ませた。得られた溶液に2重量%のトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートを加えて十分に溶解させ、レジスト溶液を得た。このレジスト溶液を0.2 $\mu$ mのテフロンメンブランフィルタで濾過した後、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) で処理 (HMDS処理) をしたシリコン基板上にスピンコートし、130℃で60秒間のプリベークを行って0.7 $\mu$ m厚のレジスト皮膜を形成した。これをKrFエキシマレーザステッパ (NA=0.45) で露光した後、110℃で60秒間ベークし、2.38%のTMAH現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量25.0mJ/ $\text{cm}^2$ で幅0.25 $\mu$ mのラインアンドスペースパターンを解像できた。

【0096】次に、ArFエキシマレーザを用いたレジストパターンの形成方法について説明する。

【0097】KrFレーザを用いたレジストパターンの形成方法の場合と同様の方法で合成したレジスト溶液をHMDS処理を施したシリコン基板上に塗布し、0.5 $\mu$ m厚のレジスト皮膜を形成した。これをArFエキシマレーザ露光機 (NA=0.55) で露光した後、110℃で60秒間のベークを行い、2.38%のTMAH現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量13.2mJ/ $\text{cm}^2$ で幅0.18 $\mu$ mのラインアンドスペースパターンを解像できた。

【0098】次に、他の光酸発生剤を用いた場合のレジストパターンの形成方法について説明する。

【0099】 $\gamma$ -ブチロラクトン-3-イルメタクリレート/2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート共重合体を15重量%のPGMEA溶液とし、樹脂に対し

てジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートを2重量%加えてレジスト溶液とした。これをHMDS処理を施したシリコン基板上にスピンコートし、120℃で60秒間のプリベークを行い、0.5μm厚のレジスト皮膜を形成した。これをArFエキシマレーザ露光装置で露光した後、110℃で60秒間のベークを行い、2.38%のTMAH現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量11.2mJ/cm<sup>2</sup>で幅0.18μmのラインアンドスペースパターンを解像できた。

【0100】次に、上記実施例の2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートに代わり、ノルボルニルメタクリレートを用いた場合について説明する。まず、γ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレートとノルボルニルメタクリレートとの共重合体の合成方法について説明する。

【0101】100mlのナスフラスコに5.0g (29.4mmol)のγ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレートと5.76g (29.4mmol)のノルボルニルメタクリレート、テフロンコーティングされたスターラーバー、19.6mlのジオキサン、1.44g (8.8mmol)のAIBNを入れ、窒素雰囲気下70℃で8時間攪拌した。反応溶液をTHFで薄め、少量のヒドロキノンを含んだ1リットルのメタノールに滴下して沈澱させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1mmHg、45℃の条件で16時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記の沈澱～乾燥作業を2度繰り返し、白色の樹脂粉末を得た。プロトンNMRにより共重合比はラクトン：ノルボルニル=49：51と判明した。この共重合体の波長248nmにおける透過率は96%、波長193nmでは67% (膜厚1μm、石英基板上)であった。

【0102】収量は、8.61g (80%)であった。また、重量平均分子量は17600 (標準ポリスチレン\*

\*換算)、分散度は1.76であった。IR分析の結果は次のとおりであった。

IR(KRS-5, cm<sup>-1</sup>):2961, 1792, 1726, 1250, 1147, 1101

【0103】上述の方法で合成したγ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレート/ノルボルニルメタクリレート共重合体を15重量%のPGMEA溶液とし、樹脂に対してトリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホネートを2重量%加えてレジスト溶液とした (補助溶媒として6重量%のγ-ブチロラクトンも含む)。これをHMDS処理を施したシリコン基板上にスピンコートし、120℃で60秒間のプリベークを行い、0.5μm厚のレジスト皮膜を形成した。これをArFエキシマレーザ露光装置で露光した後、110℃で60秒間のベークを行い、2.38%のTMAH現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量12.2mJ/cm<sup>2</sup>で幅0.18μmのラインアンドスペースパターンを解像できた。

【0104】次に、ドライエッチング耐性について説明する。上述のγ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレート/2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート共重合体を含むラクトン/アダマンチル系レジスト溶液、及びγ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレート/ノルボルニルメタクリレート共重合体を含むラクトン/ノルボルニル系レジスト溶液をシリコン基板上に塗布し、1μm厚のレジスト膜を形成した。比較のため、市販のノボラックレジストである長瀬ポジティブレジストNPR-820 (長瀬産業製) 及びポリメチルメタクリレート (PMMA) の皮膜を形成した。平行平板型RIE装置でマイクロ波電力200W、圧力0.02 Torr、CF<sub>4</sub>ガス流量100sccmの条件下で5分間エッチングし、レジスト膜の減膜量を測定した。測定結果を下表に示す。

【0105】

【表1】

レ ジ ス ト	エッチングレート (nm/min)
NPR-820	53.0
PMMA	80.5
ラクトン/アダマンチル系	60.9
ラクトン/ノルボルニル系	69.0

【0106】上表に示した結果から、本実施例によるレジスト膜のエッチング耐性は、ノボラックレジストであるNPR-820に近く、とりわけラクトン/アダマンチル系レジスト膜では、NPR-820と同等程度の耐性を示した。また、いずれのレジスト膜もPMMAより優れていることが確認できた。

【0107】以上実施例に沿って本発明を説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。例えば、種

々の変更、改良、組み合わせ等が可能なことは当業者に自明であろう。

【0108】

【発明の効果】本発明によると、実用可能な感度で膨潤の少ない微細なポジティブレジストパターンを形成可能なレジスト組成物が得られる。

【0109】また、このレジスト組成物は、深紫外域において高い透明性を有するため、KrF及びArFエキ

シマレーザのような極短波長の露光光にも適用可能である。